

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:

Naoki Yamamoto et al.

Serial No.: 09/818,733

Art Unit: To be assigned

Filed: March 28, 2001

Examiner: To be assigned

For: ANTIFOULING COATING

Atty Docket: 1581-00259

**SUBMISSION OF CERTIFIED PRIORITY DOCUMENT(S) and
CLAIM TO PRIORITY UNDER 35 U.S.C. § 119**

Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

Priority under 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed to the following priority document(s), certified copies of which are enclosed. The documents were filed in a foreign country within the proper statutory period prior to the filing of the above-referenced United States patent application.

Priority Document Serial No.	Country	Filing Date
2000-088292	Japan	March 28, 2000
2000-334417	Japan	November 1, 2000
2001-045740	Japan	February 21, 2001

Acknowledgement of this claim and submission in the next official communication is respectfully requested.

Respectfully submitted,

Burton A. Amernick (24,852)
Connolly Bove Lodge & Hutz LLP
1990 M Street, N.W.
Washington, D.C. 20036-3425
Telephone: 202-331-7111

Date:

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 3月28日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-088292

出 願 人

Applicant (s):

日本ペイント株式会社

2001年 4月13日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造

【書類名】 特許願

【整理番号】 00-00053

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09D 5/16

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府寝屋川市池田中町 1 9 番 1 7 号 日本ペイント株式会社内

 【氏名】 岡本 聡

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府寝屋川市池田中町 1 9 番 1 7 号 日本ペイント株式会社内

 【氏名】 山盛 直樹

【特許出願人】

 【識別番号】 000230054

 【氏名又は名称】 日本ペイント株式会社

 【代表者】 藤井 浩

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 047980

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

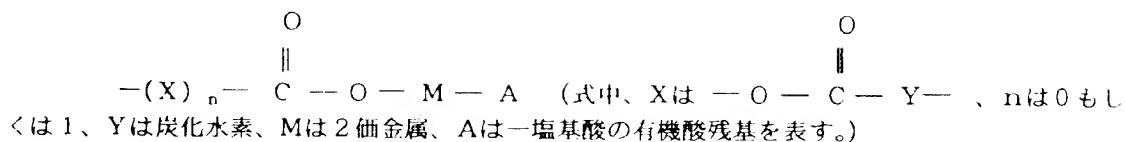
【書類名】 明細書

【発明の名称】 防汚塗料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 樹脂側鎖に式

【化 1】



を少なくとも 1 つ有するアクリル樹脂であり、前記有機酸残基の 5 ～ 1 0 0 モル % が環状有機酸である樹脂組成物を含むことを特徴とする防汚塗料。

【請求項 2】 環状有機酸の酸価が 1 2 0 ～ 1 9 0 であることを特徴とする請求項 1 記載の防汚塗料。

【請求項 3】 環状有機酸がアビエチン酸および／または水添アビエチン酸であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の防汚塗料。

【請求項 4】 環状有機酸がロジンおよび／または水添ロジンであることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の防汚塗料。

【請求項 5】 前記 2 価の金属が、銅または亜鉛であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 に記載のいずれかの防汚塗料。

【請求項 6】 前記樹脂組成物が全ビヒクル成分中に 3 0 ～ 1 0 0 重量 % 含まれていることを特徴とする請求項 1 ～ 5 に記載のいずれかの防汚塗料。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は新規なる金属含有樹脂組成物を用いた防汚塗料に関するものであり、更に詳しくは側鎖末端部に特定の基を有する加水分解型樹脂からなる金属含有樹脂組成物をビヒクルとして含む防汚塗料に関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

船舶、漁網、その他の水中構造物には、ワジツガ、イカリ、藻類等の海洋生物

が付着しやすく、それによって、船舶等では効率のよい運行が妨げられ燃料の浪費を招く等、また漁網等では目詰まりが起こったり、耐用年数が短くなる等の問題が生じる。これら水中構造物に対する生物の付着を防止するために、通常、その表面に防汚塗料を塗布することが行われている。従来から使用されている代表的な防汚塗料には、海水に不溶性のビニル系樹脂やアルキド樹脂等にロジンを配合したマトリックス型防汚塗料がある。しかしこの塗料は海水中にロジンと共に防汚剤が溶出するので、長期間安定した防汚性が期待できず、また、塗膜に残った不溶解性樹脂部分がスケルトン構造を形成するので、特に船舶に適用した場合、海水と塗布面の抵抗が増大し、速度低下等を招くという欠点を有している。

近年、防汚塗料のうちでも、長期にわたって防汚性が発揮できる等の優れた利点から加水分解型防汚塗料が広く用いられており、その一つとして金属含有樹脂組成物を含む塗料が開発されてきた。本出願人の特開昭62-101653号公報、特開昭63-128008号公報、特開昭63-128084号公報および特開平08-73536号公報等には、ペンダント酸基が一塩基有機酸と共に金属原子と塩を形成している金属含有樹脂とその製法とが開示されている。この樹脂を防汚塗料に使用すると、樹脂が海水中で徐々に加水分解され、防汚性のある金属イオンを放出し、同時に樹脂自身が水溶化して徐々に溶けだし、自己研磨型効果を発揮する。しかしこれらの防汚塗料においても、より長期の防汚性ではやや難点を有している。

【0003】

【本発明が解決しようとする課題】

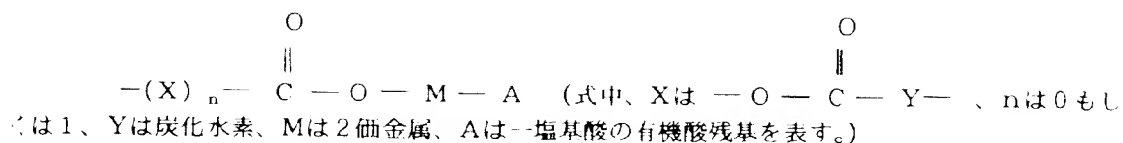
本発明は、塗膜の耐クラック性と長期の防汚性を有する防汚塗料を提供することである。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明は、樹脂側鎖に式

【化 2】



を少なくとも1つ有するアクリル樹脂であり、上記有機酸残基の5～100モル%が環状有機酸である樹脂組成物を含むことを特徴とする防汚塗料である。また、上記有機酸の酸価が120～190である。更に使用される有機酸がアビエチン酸および/または水添アビエチン酸、ロジンおよび/または水添ロジンから選ばれたものである。加えて2価の金属が銅または亜鉛であるものである。更に防汚塗料のビヒクル中に上記アクリル樹脂を30～100重量部含まれていることを特徴とする防汚塗料である。

【0005】

【発明の実施の形態】

以下本発明を詳細に説明する。

本発明の新規な防汚塗料に使用するアクリル樹脂組成物は、上記式で表される側鎖を少なくとも1つ有するアクリル樹脂であり、例えば下記のいずれかの方法により容易に製造できる。即ち、予め末端に環状有機酸の金属エステル部を有する重合性不飽和単量体を合成し、他の重合性不飽和単量体と共重合させる方法、あるいは重合性の不飽和有機酸単量体を他の重合性不飽和単量体と共重合させて得た樹脂に金属の酸化物、塩化物、あるいは水酸化物と一塩基環状有機酸を反応させるか、または一塩基環状有機酸の金属エステルを用いエステル交換させる方法、または不飽和有機酸単量体と金属塩と一塩基環状有機酸とを反応させ、金属含有単量体を合成し、次いでこれを（共）重合する方法等である。

【0006】

上記方法で使用される重合性不飽和単量体としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸等のアクリル酸；（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸n-プロピル、（メタ）アクリル酸n-ブチル、（メタ）アクリル酸i-ブチル、（メタ）アクリル酸t-ブチル、（メタ）アクリル酸n-オクチル、（メタ）アクリル酸ドデシル、（メタ）アクリル酸ステア

アリル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(ポリ)エチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、重合度2~10のポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、炭素数1~3のアルコキシアルキル(メタ)アクリレート等のアクリル酸エステル類；メタアクリルアミド、スチレン、 α -メチルスチレン、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル、ビニルトルエン、アクリロニトリル、クロトン酸エステル類、マレイン酸エステル類、イタコン酸エステル類等を挙げることができる。上記アクリル酸エステル類のエステル部分は炭素数1~8のアルキル基が好ましく、炭素数1~6のアルキル基がより好ましい。好ましくは(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシルである。

これらの単量体は、単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。また上記方法で使用される不飽和有機酸単量体としては、(メタ)アクリル酸、マレイン酸およびこのモノアルキルエステル、イタコン酸およびこのモノアルキルエステル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチルのマレイン酸付加物、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチルのフタル酸付加物、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチルのコハク酸付加物等が挙げられる。

上記アクリル樹脂の数平均分子量は2000~100000、特に3000~40000の範囲にあることが好ましい。これは造膜性と作業性および溶出速度の間のバランスを保つために必要である。

【0007】

上記アクリル樹脂と塩を形成する金属は金属元素、即ち長期周期律表中のAないし7A、B、1BおよびB族元素から選ばれる。中でも銅、亜鉛が好ましい。

上記アクリル樹脂と上記金属との高分子金属塩は、基体樹脂またはそのアルカリ金属塩に、少なくとも当量の金属酸化物、水酸化物、塩化物、硫化物、塩基性炭酸塩等の金属化合物と、少なくとも当量の一塩基有機酸とを同時に反応させるか、上記樹脂に一塩基有機酸の金属塩を反応させることにより製造することができる。

本発明の上記アクリル樹脂の側鎖部に導入される一塩基有機酸残基のうち、5～100モル%が環状有機酸である。好ましくは15～100モル%であり、より好ましくは25～100モル%である。5モル%未満であれば、長期の防汚性と塗膜の耐クラック性の両立が達成できない。

このような酸価120～190の一塩基環状有機酸としては、例えば、アビエチン酸、水添アビエチン酸、ロジン、水添ロジン、ナフテン酸等が挙げられる。好ましいのはアビエチン酸、水添アビエチン酸、ロジン、水添ロジンを挙げることができる。より好ましいのは、ロジン、水添ロジンである。これら化合物は、単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0008】

本発明で使用する一塩基有機酸としては、酸価が120～190が好ましい。例としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、ラウリル酸、ステアリン酸、リノール酸、オレイン酸、クロル酢酸、フルオロ酢酸、吉草酸を挙げることができる。

上記有機酸の酸価が120未満であると一塩基有機酸が疎水性になりすぎ塗膜表面に残存し良好な自己研磨性が得られない。一方190を越えると塗膜の柔軟性を損なう場合があり好ましくない。

【0009】

このようにして得た加水分解型金属含有アクリル樹脂は、防汚剤を含む慣用の添加剤を添加して防汚塗料に調製される。この防汚塗料は自己研磨性を有する防汚塗料である。

本発明の防汚塗料には、上記アクリル樹脂を防汚塗料中の全ビヒクル成分中に固形分換算で30～100重量%含有するのが好ましい。含有量が30重量%未満では、優れた長期防汚性と塗膜の耐クラック性の両立が保てず好ましくない。

【0010】

上記防汚塗料には、上記アクリル樹脂に、例えば、防汚剤、可塑剤、塗膜消耗調整剤、顔料、溶剤等の慣用の添加剤を添加することができる。

【0011】

上記防汚剤としては、公知のものを使用することができ、例えば無機化合物、

金属を含む有機化合物、金属を含まない有機化合物を使用することができ、例えば、亜酸化銅、マンガニーズエチレンビスジチオカーカーバメート、ジメチルカーバメート、2-メチルチオ-4-1-ブチルアミノ-6-シクロプロピルアミノ-s-トリアジン、2, 4, 6-テトラクロロイソフタロニトリル、N, N-ジメチルシクロロフェニル尿素、ジメチルエチレンビスジチオカーバメート、ロダン銅、4, 5, -ジクロロ-2-n-オクチル-3 (2H) イソチアゾロン、N-(フルオロジクロロメチルチオ)フタルイミド、N, N'-ジメチル-N'-フェニル-(N-フルオロジクロロメチルチオ)スルファミド、2-ピリジンチオール-1-オキシド亜鉛塩および銅塩、テトラメチルチウラムジサルファイド、2, 4, 6-トリクロロフェニルマレイミド、2, 3, 5, 6-テトラクロロ-4-(メチルスルホニル)ピリジン、3-ヨード-2-プロピルブチルカーバメート、ジヨードメチルパラトリスルホン、フェニル(ビスピリジル)ビスマスジクロライド、2-(4-チアゾリル)-ベンズイミダゾール、トリフェニルボロンピリジン塩を挙げることができる。上記防汚剤は単独で使用するでもよく、2種以上を併用してもよい。

上記防汚剤の使用量は、塗料固形分中、0.1~80重量%が好ましい。0.1重量%未満では防汚効果を期待することができず、80重量%を越えると塗膜にクラック、剥離等の欠陥が生じることがある。好ましくは1~60重量%である。

【0012】

可塑剤としては、例えば、ジオクチルフタレート、ジメチルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート等のフタル酸エステル系可塑剤；アジピン酸イソブチル、セバシン酸ジブチル等の脂肪族二塩基酸エステル系可塑剤；ジエチレングリコールジベンゾエート、ペンタエリスリトールアルキルエステル等のグリコールエステル系可塑剤；トリクレンジリン酸、トリクロロエチルリン酸等のリン酸エステル系可塑剤；エポキシ大豆油、エポキシステアリン酸オクチル等のエポキシ系可塑剤；ジオクチルスズラウリンレート、ジブチルスズラウリンレート等の有機スズ系可塑剤；トリメリット酸トリオクチル、トリアセチレン等を挙げることができる。

【 0 0 1 3 】

上記塗膜消耗調整剤としては、例えば、塩化パラフィン、ポリビニルエーテル、ポリプロピレンセバケート、部分水添ターフェニル、ポリ酢酸ビニル、ポリ（メタ）アクリル酸アルキルエステル、ポリエーテルポリオール、アルキド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリ塩化ビニル、シリコンオイル、ワックス、ワセリン、流動パラフィン、ロジン、ナフテン酸、脂肪酸およびこれらの2価金属塩等を挙げることができる。

【 0 0 1 4 】

上記顔料としては、例えば、沈降性バリウム、タルク、クレー、白亜、シリカホホワイト、アルミナホホワイト、ベントトナイト等の体質顔料；酸化チタン、酸化ジルコン、塩基性硫酸鉛、酸化すず、カーボンブラック、黒鉛、ベンガラ、クロムイエロー、フタロシアニングリーン、フタロシアニンブルー、キナクリドン等の着色顔料等を挙げることができる。

【 0 0 1 5 】

上記溶剤とししては、例えば、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、シクロペンタン、オクタン、ヘプタン、シクロヘキサン、ホワイットスピリット等の炭化水素類；ジオキサン、テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル等のエーテル類；酢酸ブチル、酢酸プロピル、酢酸ベンジル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のエステル類；エチルイソブチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類；n-ブタノール、プロピルアルコール等のアルコールを挙げることができる。

【 0 0 1 6 】

上記のほか、その他の添加剤としては特に限定されず、例えば、フタル酸モノブチル、コハク酸モノオクタール等の一塩基有機酸、樟腦、ひまし等；水結合剤、タレ止め剤；色分かれ防止剤；沈降防止剤；消泡剤等を挙げることができる。

【 0 0 1 7 】

本発明の防汚塗料組成物は、例えば、本発明に係る上記アクリル樹脂組成物に、防汚剤、可塑剤、塗膜消耗調整剤、顔料、溶剤等の慣用の添加剤を添加し、ボールミル、ペブルミル、ロールミル、サンドグラインドミル等の混合機を用いて混合することにより、調製することができる。

上記塗料組成物は、常法に従って被塗物の表面に塗布した後、常温下または加熱下で溶剤を揮散除去することによって乾燥塗膜を形成することができる。

【0018】

【実施例】

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0019】

ワニス製造例 1

攪拌機、窒素導入管、冷却管、滴下漏斗を備えた反応容器中にキシレン 70 g、メチルイソブチルケトン 20 g を仕込み 120℃ に保った。この容器中にメタクリル酸メチル 12.5 g、アクリル酸エチル 68.2 g アクリル酸 19.3 g、1-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート 1.5 g を3時間にわたり等速滴下し、滴下終了後、30分間保温した。その後、キシレン 10 g、1-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート 0.3 g の混合液を30分間にわたり等速滴下し、滴下終了後、90分間保温した。冷却後、固形分 50.1 重量% のワニス 1 を得た。

【0020】

ワニス製造例 2

攪拌機、窒素導入管、冷却管、滴下漏斗を備えた反応容器中にキシレン 70 g、n-ブタノール 20 g、を仕込み 110℃ に保った。この容器中にメタクリル酸メチル 11.8 g アクリル酸エチル 61.5 g、アクリル酸 22.5 g、M-90 G（平均重合度 9 のポリエチレングリコールモノメタクリレート、新中村化学社製）4.2 g、1-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート 1.4 g を3時間にわたり等速滴下し、滴下終了後30分間保温した。その後、キシレン 10 g、1-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート 0.3 g の混合液を30分間にわたり等速滴下し、滴下終了後、90分間保温した。冷却後、固形分 50.1 重量% のワニス 2 を得た。

わたり等速滴下し、滴下終了後90分間保温した。冷却後、固形分50.3重量%のワニス2を得た。

【0021】

ワニス製造例3

攪拌機、窒素導入管、冷却管、滴下漏斗を備えた反応容器中にキシレン68g、メチルイソブチルケトン35gを仕込み110℃に保った。この容器中にアクリル酸エチル、77.8gアクリル酸7.7g、アクリル酸ヒドロキシエチル14.5g、無水コハク酸11.2g、無水フタル酸2g、 α 、 α' -アゾビスイソブチロニトリル1.4gを3時間にわたり等速滴下し、滴下終了後30分間保温した。その後、キシレン10g、 γ -ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート0.3gを30分間にわたり等速滴下し、滴下終了後90分間保温した。冷却後、固形分49.8重量%のワニス3を得た。

【0022】

ワニス製造例4

攪拌機、窒素導入管、冷却管、滴下漏斗を備えた反応容器中にキシレン75g、*n*-ブタノール15g、を仕込み110℃に保った。この容器中にアクリル酸エチル49.4g、アクリル酸28.3g、アクリル酸メトキシエチル8.2g、アクリル酸シクロヘキシル14.1g、 α 、 α' -アゾビスイソブチロニトリル1.4gを3時間にわたり等速滴下し、滴下終了後30分間保温した。その後、キシレン10g、 γ -ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート0.3gを30分間にわたり等速滴下し、滴下終了後90分間保温した。冷却後、固形分49.9重量%のワニス4を得た。

【0023】

ワニス製造例5

攪拌機、窒素導入管、冷却管、滴下漏斗を備えた反応容器中にキシレン60g、メチルイソブチルケトン30gを仕込み110℃に保った。この容器中にアクリル酸エチル、84.6gアクリル酸16.1g、アクリル酸ヒドロキシエチル14.5g、 α 、 α' -アゾビスイソブチロニトリル1.4gを3時間にわたり等速滴下し、滴下終了後30分間保温した。その後、キシレン10g、 γ -ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート0.3gを30分間にわたり等速滴下し、滴下終了後90分間保温した。冷却後、固形分49.9重量%のワニス5を得た。

ルパーオキシ２－エチルヘキサノエート 0.3 g を 3 0 分間にわたり等速滴下し、滴下終了後 9 0 分間保温した。冷却後、固形分 5 0.1 重量% のワニス 5 を得た。

【 0 0 2 4 】

ワニス製造例 6

攪拌機、窒素導入管、デカンター、冷却管を備えた反応容器中にワニス 1 を 1 0 0 g、アビエチン酸 4 0 g、酢酸銅 1 水和塩 2 6.6 g、キシレン 1 2 0 g を加えリフラックス温度まで昇温し、流出する酢酸、水、溶剤の混合溶液を除去し、同量のキシレンを補充しながら反応を 8 時間継続し、更に溶剤を 1 0 0 g 流出させた。冷却後、n－ブタノール 1 0 g とキシレンを加え、固形分 5 0.0 重量% のワニス 6 を得た。

【 0 0 2 5 】

ワニス製造例 7

ワニス 1 に代えてワニス 2 を 1 0 0 g、アビエチン酸に代えて WW ロジン 4 8.6 g、酢酸銅 1 水和塩 3 1.1 g を用いた他はワニス製造例 6 と同様に行い固形分 5 0.0 重量% のワニス 7 を得た。

【 0 0 2 6 】

ワニス製造例 8

WW ロジンに代えて水添ロジン 4 7.8 g、酢酸銅に代えて酢酸亜鉛 1 水和塩 3 1.4 g を用いた以外はワニス製造例 7 と同様に行い、固形分 5 0.0 重量% のワニス 8 を得た。

【 0 0 2 7 】

ワニス製造例 9

ワニス 2 に代えてワニス 3 を 1 0 0 g、WW ロジンに代えて水添ロジン 1 5 g と NA－1 6 5 (ナフテン酸、酸価 1 6 5、大和油脂工業社製) 1 8 g、酢酸銅に代えて酢酸亜鉛 1 水和塩 2 0.6 g を用いた以外は、ワニス製造例 7 と同様に行い、固形分 5 0.0 重量% のワニス 9 を得た。

【 0 0 2 8 】

ワニス製造例 10

ワニス 1 に代えてワニス 4 を 1 0 0 g、アビエチン酸 2 6 g、NA-2 0 0 (ナフテン酸、酸価 2 0 0、大和油脂工業社製) 5 g、酢酸銅 1 水和塩 3 9 g を用いた以外は、ワニス製造例 6 と同様に行い、固形分 5 0 . 0 重量% のワニス 1 0 を得た。

【 0 0 2 9 】

ワニス製造例 1 1

ワニス 1 に代えてワニス 5 を 1 0 0 g、アビエチン酸に代えて WW ロジン 1 7 g、水添ロジン 1 6 g、酢酸銅 1 水和塩 2 1 . 3 g を用いた以外は、ワニス製造例 6 と同様に行い、固形分 5 0 . 0 重量% のワニス 1 1 を得た。

【 0 0 3 0 】

ワニス製造例 1 2

アビエチン酸と NA-2 0 0 に代えて水添ロジン 3 8 . 2 g、2-ヘプチルウンデカン酸 2 0 g を用いた以外は、ワニス製造例 1 0 と同様に行い、固形分 5 0 . 0 重量% のワニス 1 2 を得た。

【 0 0 3 1 】

ワニス製造例 1 3

ワニス 1 に代えてワニス 3 を 1 0 0 g、アビエチン酸 4 0 g に代えてアビエチン酸 5 g、NA-2 0 0 を 2 3 . 8 g、酢酸銅 1 水和塩 2 0 . 4 g を用いた以外は、ワニス製造例 6 と同様に行い、固形分 5 0 . 0 重量% のワニス 1 3 を得た。

【 0 0 3 2 】

ワニス製造例 1 4

水添ロジンに代えて WW ロジン 1 6 . 7 g、エルカ酸 5 4 . 8 g を用いる以外は、ワニス製造例 8 と同様に行い、固形分 5 0 . 0 % のワニス 1 4 を得た。

【 0 0 3 3 】

ワニス製造例 1 5

WW ロジンに代えて NA-1 6 5 を 1 . 4 g、安息香酸 1 8 . 6 g を用いる以外は、ワニス製造例 7 と同様に行い、固形分 5 0 . 0 % のワニス 1 5 を得た。

【 0 0 3 4 】

ワニス製造例 1 6

アビエチン酸のに代えてパーサテイク酸 23.6 g、酢酸銅に代えて酢酸亜鉛 1 水和物 26.9 g を用いた以外は、ワニス製造例 6 と同様に行い、固形分 50.0 重量%のワニス 16 を得た。

【0035】

ワニス製造例 17

アビエチン酸に代えてエルカ酸 45.4 g を用いた以外は、ワニス製造例 6 と同様に行い、固形分 50.0 重量%のワニス 17 を得た。

【0036】

実施例 1 ～ 14、比較例 1 ～ 4

ワニス製造例 6 ～ 17 で得られたワニス 6 ～ 17 および表 1 で示すその他の成分を使用して、高速ディスパーにて混合することで、塗料組成物を調製し、下記評価方法に従って長期防汚性および塗膜状態を評価した。評価結果を表 2 に記載した。なお、表 1 中に記載の防汚剤は下記の化合物である。

防汚剤 1 : ジンクジメチルジチオカーバメート

防汚剤 2 : マンガニーズエチレンビスジチオカーバメート

防汚剤 3 : 2-メチルチオ-4-ヒープチルアミノ-6-シクロプロピルアミノ-s-トリアジン

防汚剤 4 : 2, 4, 5, 6-テトラクロロイソフタロニトリル

防汚剤 5 : N, N-ジメチルジクロロフェニル尿素

防汚剤 6 : 4, 5-ジクロロ-2-nオクチル-3-(2H)イソチアゾロン

防汚剤 7 : N-(フルオロジクロロメチルチオ)フタルイミド

防汚剤 8 : N, N'-ジメチル-N'-フェニル-(N-フルオロジクロロメチルチオ)スルファミド

防汚剤 9 : 2, 4, 6-トリクロロフェニルマレイミド

防汚剤 10 : 2, 3, 5, 6-テトラクロロ-4-(メチルスルホニル)ピリジン

防汚剤 11 : 3-ヒープ-2-ヒープヒェルヒチルカーハメート

防汚剤 12 : ジヒードメチルハロトリルスルホン

防汚剤 13 : ジメチルジチオカルバメートジメチルジチオカルバメート

メート

防汚剤 1 4 : フェニル (ビスピリジン) ビスマスジクロライド

防汚材 1 5 : 2 - (4 - チアゾイル) ベンズイミダゾール

防汚剤 1 6 : ピリジントリフェニルボラン

【 0 0 3 7 】

【表 1】

	実 施 例														比較例			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
ワニス6	50	45													10			
ワニス7			45	45										20				
ワニス8					40	45												
ワニス9							40	45					25					
ワニス10									35									
ワニス11										30								
ワニス12											40							
ワニス13												45						
ワニス14													20					
ワニス15														15	25			35
ワニス16																35		
ワニス17																	45	
亜酸化銅	25	20	25	10			10		25		20	25		25	15		15	20
ロダン銅				20		25	15	15		15						10		
亜鉛華	5		5		10		5		5			2	10	5		10	5	5
酸化チタン	2				5	3		5		5		3	2			5		
フタロシアニンブルー					5	3		5		5			5			5		
タルク		2	2		5						5			3	5	5	5	5
ベンガラ	2	4	3	5			3		5		5	5		3	5		5	5
ジソクベリリオン	2				5	3		8					5					
銅ベリリオン		3	3							5	6			3				
テトラメチルチウラム ムスルファイト					3	2												
防汚剤1	2						4									3		
防汚剤2		2																
防汚剤3				4														2
防汚剤4				2														2
防汚剤5			3												5			
防汚剤6		2							5		3		5					
防汚剤7							4										3	
防汚剤8			2													2		
防汚剤9								5									2	
防汚剤10		2																2
防汚剤11							3											
防汚剤12											3							
防汚剤13										3								
防汚剤14												2			2			
防汚剤15			3							2				2				
防汚剤16		1			5	3		5					2					
ポリビニルエチル エーテル		2	5	3				5	5	3	3		5	5	5	5		5
塩素化パラフィ ンブチルフタレート	2				4		4		2	3	4				5	5	4	
ロジン		5			10	10			14	20		10	15	15	20	10		
ロジンエステル					3									2				
コロイダルシリカ	2	2	2	3	2	2	3	4	2	3	3	2	2	2	2	2	3	3
n-ブタノール	2	3	2	3	3	2	2	3	2	3	3	3	3		1	3	3	3
キシレン	5	2				2	5			3	5		1				5	15
メチルイソブチル ケトン		3		5								3						
合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

【 0 0 3 8 】

（ 防 汚 状 態 ）

上記塗料組成物を、 $300 \times 10 \times 1.6$ mmの船底1号塗料を塗布したプラスチック板に乾燥膜厚 $300 \mu\text{m}$ になるように塗布し、2昼夜室内に放置し乾燥させて試験板を得た。上記試験板を直径750 mm長さ1200 mmの円筒側面に取り付け、海水中で周速15ノットで6ヶ月間連続回転させた。6ヶ月経過後の試験板の塗膜状態を目視で観察し塗膜状態を評価した。

【0039】

＜長期防汚性＞

上記塗料組成物を、 $300 \times 10 \times 1.6$ mmの船底1号塗料を塗布したプラスチック板に乾燥膜厚 $300 \mu\text{m}$ になるように塗布し、2昼夜室内に放置し乾燥させて試験板を得た。上記試験板を岡山県玉野市にある日本ペイント社臨海研究所設置の実験用筏で生物付着試験を行い防汚性を評価した。

表3中の月数は筏浸漬期間を示し、数値は付着性物の塗膜面積に占める割合を示す。

【0040】

【表2】

		実 施 例														比 較 例			
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	1	2	3	4
長期防汚性	6ヶ月	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	12ヶ月	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	18ヶ月	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10	0	0	0	0
	22ヶ月	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5	0	5	15	10	5	20
	24ヶ月	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10	5	10	50	50	50	60
塗膜状態		正常	正常	正常	正常	正常	正常	正常	正常	正常	正常	正常	正常	正常	正常	正常	僅かにクラック発生	クラック発生	クラック発生

【 0 0 4 1 】

実施例 1 ～ 1 4 の塗料は長期防汚性および優れた塗膜状態を示した。比較例 1 ～ 4 の塗料は塗膜状態と長期防汚性の両立ができなかった。

【 0 0 4 2 】

【発明の効果】

本発明により長期防汚性に優れており、且つ長期の海水浸漬にも拘わらず優れた塗膜状態を維持することが可能な防汚塗料組成物を得ることができる。

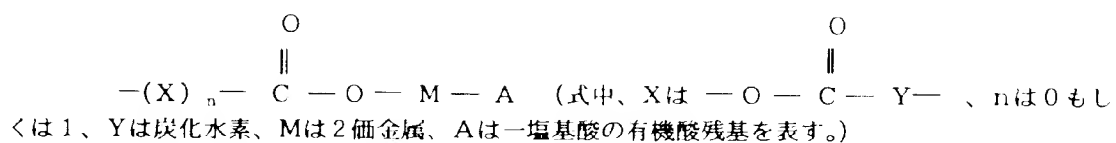
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 塗膜の耐クラック性と長期の防汚性を有する防汚塗料を提供する。

【解決手段】 樹脂側鎖に式

【化 1】



を少なくとも1つ有するアクリル樹脂であり、その側鎖の有する有機酸残基の5～100モル％が環状有機酸である樹脂組成物を含むことを特徴とする防汚塗料。

。

【選択図】 なし

特2000-088292

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2000-088292
受付番号	50000380734
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成12年 3月29日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成12年 3月28日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 2 3 0 0 5 4]

1. 変成年月日	1 9 9 0 年 8 月 6 日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府大阪市北区大淀北 2 丁目 1 番 2 号
氏 名	日本ペイント株式会社